

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-347339

(43)Date of publication of application : 18.12.2001

(51)Int.Cl. B22C 1/02
B22C 1/10
B22C 1/22

(21)Application number : 2000-172363

(71)Applicant : GUN EI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 08.06.2000

(72)Inventor : OKUBO AKIHIRO
KIKUTA FUMIO
TAKAGI SEIJI

(54) BINDER COMPOSITION FOR MOLD AND MATERIAL FOR MOLD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve collasability of a mold after casting while attaining its high mechanical strength and further to improve the dimensional stability by suppressing the thermal expansion of the mold.

SOLUTION: A mold is shaped by using a binder composition for a mold containing a binder and a collasability improving agent as essential components, in which the binder is composed of a resin composition containing a triazine derivative and phenols, and the collasability improving agent is composed of one or more kinds selected from the groups consisting of phosphoric ester, a halogen compound, organic carboxylate, thermoplastic resin, glycols, alkali metal nitrate, amino acid and amino acid salt.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

22.01.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-347339

(P2001-347339A)

(43) 公開日 平成13年12月18日 (2001. 12. 18)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード*(参考)		
B 2 2 C	1/02	B 2 2 C	1/02	B	4 E 0 9 2
	1/10		1/10		E
	1/22		1/22		B

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2000-172363(P2000-172363)	(71) 出願人	000165000 群栄化学工業株式会社 群馬県高崎市宿大類町700番地
(22) 出願日	平成12年6月8日 (2000. 6. 8)	(72) 発明者	大久保 明浩 群馬県高崎市宿大類町700番地 群栄化学工業株式会社内
		(72) 発明者	菊田 文夫 群馬県高崎市宿大類町700番地 群栄化学工業株式会社内
		(74) 代理人	100064908 弁理士 志賀 正武 (外6名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 鋳型用粘結剤組成物および鋳型用材料

(57) 【要約】

【課題】 鋳型の高い機械強度を達成しつつ、鋳込み後の易崩壊性を向上させるとともに、鋳型の熱膨張を抑えて寸法安定性を向上させることを目的とする。

【解決手段】 粘結剤および崩壊性向上剤を必須成分として含有してなり、前記粘結剤が、トリアジン誘導体およびフェノール類を含有する樹脂組成物からなり、前記崩壊性向上剤が、リン酸エステル、ハロゲン化合物、有機カルボン酸塩、熱可塑性樹脂、グリコール類、アルカリ金属硝酸塩、アミノ酸、およびアミノ酸塩からなる群から選ばれる1種以上である鋳型用粘結剤組成物を用いて鋳型を造型する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 粘結剤および崩壊性向上剤を必須成分として含有してなり、前記粘結剤が、トリアジン誘導体およびフェノール類を含有する樹脂組成物からなり、前記崩壊性向上剤が、リン酸エステル、ハロゲン化合物、有機カルボン酸塩、熱可塑性樹脂、グリコール類、アルカリ金属硝酸塩、アミノ酸、およびアミノ酸塩からなる群から選ばれる1種以上であることを特徴とする鋳型用粘結剤組成物。

【請求項2】 前記粘結剤が、トリアジン誘導体とフェノール類の共縮合樹脂からなることを特徴とする請求項1記載の鋳型用粘結剤組成物。

【請求項3】 前記粘結剤が、トリアジン誘導体とフェノール類の共縮合樹脂および／またはトリアジン誘導体と、フェノール樹脂とを混合してなる樹脂組成物からなることを特徴とする請求項1記載の鋳型用粘結剤組成物。

【請求項4】 前記トリアジン誘導体とフェノール類の共縮合樹脂の一部または全部が、 $[-NH-CH_2-フェノール]$ 結合数、 $[-NH-CH_2-NH-]$ 結合数、および $[フェノール-CH_2-フェノール]$ 結合数の合計に占める $[-NH-CH_2-フェノール]$ 結合数の平均割合が30～80%であり、数平均分子量(Mn)が300～800であるとともに、重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn)が1.30以下であるフェノール・トリアジン誘導体共縮合樹脂であることを特徴とする請求項2または3のいずれかに記載の鋳型用粘結剤組成物。

【請求項5】 前記崩壊性向上剤を、前記粘結剤として用いられる樹脂組成物100重量部に対して1～50重量部添加してなることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の鋳型用粘結剤組成物。

【請求項6】 耐火性粒子、および請求項1～5のいずれかに記載の鋳型用粘結剤組成物を含有してなることを特徴とする鋳型用材料。

【請求項7】 耐火性粒子および粘結剤を必須成分として含有してなり、前記粘結剤が、 $[-NH-CH_2-フェノール]$ 結合数、 $[-NH-CH_2-NH-]$ 結合数、および $[フェノール-CH_2-フェノール]$ 結合数の合計に占める $[-NH-CH_2-フェノール]$ 結合数の平均割合が30～80%であり、数平均分子量(Mn)が300～800であるとともに、重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn)が1.30以下であるフェノール・トリアジン誘導体共縮合樹脂からなることを特徴とする鋳型用材料。

【請求項8】 前記粘結剤が、前記フェノール・トリアジン誘導体共縮合樹脂とフェノール樹脂とを混合してなる樹脂組成物からなることを特徴とする請求項7記載の鋳型用材料。

【請求項9】 前記粘結剤が、前記フェノール・トリア

ジン誘導体共縮合樹脂とトリアジン誘導体とフェノール樹脂とを混合してなる樹脂組成物からなることを特徴とする請求項7記載の鋳型用材料。

【請求項10】 トリアジン誘導体とフェノール類の共縮合樹脂であって、 $[-NH-CH_2-フェノール]$ 結合数、 $[-NH-CH_2-NH-]$ 結合数、および $[フェノール-CH_2-フェノール]$ 結合数の合計に占める $[-NH-CH_2-フェノール]$ 結合数の平均割合が30～80%であり、数平均分子量(Mn)が300～800であるとともに、重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn)が1.30以下であるフェノール・トリアジン誘導体共縮合樹脂を含有してなるシェルモールド用粘結剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は鋳型の製造に用いられる材料に関し、特にシェルモールドの材料として好適な鋳型用粘結剤組成物および鋳型用材料に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来より、鋳造に用いられる鋳型として、砂と、粘結剤である樹脂とを必須成分としてなる樹脂型が知られている。また樹脂型の中でも、アルミニウム合金、マグネシウム合金、銅合金などの非鉄鋳物や、鋳鋼、鋳鉄などの鉄鋳物の砂型鋳造においては、粘結剤としてフェノール系樹脂を用いてなるシェルモールドが主型や中子として広く用いられている。ところで、鋳型には、鋳造作業時に崩壊しないだけの機械的強度が要求されるとともに、鋳造後には容易に壊して製品を簡単に取り出すことができる易崩壊性が要求される。しかしながら従来のシェルモールドにあっては、砂粒子どうしを結合しているフェノール樹脂が耐熱性に優れているため、鋳造後の崩壊性が悪いという問題があった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 そこで、鋳造時に粘結剤の分解を促進させて鋳型の崩壊を促進できるような添加剤、例えば、元素の周期表における1, 2, 8, 9, 10, 13, 14, 15, 16, 17族(旧周期律表のIa, IIa, IIIb, IVb, Vb, VIb, VIIb, 及びVII族)から選ばれる元素の炭酸塩および／または重炭酸塩をフェノール樹脂に添加しておく方法が提案されている(特開昭58-70939号公報)。しかしながら、この種の添加剤を用いた鋳型材料は、鋳造時に溶融金属から十分な熱量が鋳型に供給され鋳型の到達温度が高い場合は良好な易崩壊性が得られるものの、アルミニウム鋳物や合金鋳物など比較的鋳込み温度が低い場合や、鋳型が肉厚で中心部の到達温度が低い場合などは、鋳型の崩壊性が不十分であるという欠点があった。

【0004】 一方、良品の鋳物を製造するためには、鋳型の寸法安定性も要求される。すなわち、鋳造時に溶融金属から受ける熱によって砂が膨張すると鋳型の寸法

が変化してしまうので、これを防止することが要求される。従来の技術では、砂の量に対して粘結剤の量を増やすか、あるいはビスフェノールA樹脂を添加混合することにより鋳型の熱膨張率の低減を図っていた。しかしながら、粘結剤の量を増やすと鋳込み時のガス発生量が増加するため、ガス欠陥等の不良品が多発する問題や、コストが増大する問題があった。また、ビスフェノールA樹脂を使用すると鋳型強度が低下し易い、環境ホルモンの発生が懸念される等の問題があった。

【0005】本発明は前記事情に鑑みてなされたもので、鋳型の高い機械強度を達成しつつ、鋳込み後の易崩壊性を向上させるとともに、鋳型の熱膨張を抑えて寸法安定性を向上させることを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】前記課題を解決するために、本発明の鋳型用粘結剤組成物は、粘結剤および崩壊性向上剤を必須成分として含有してなり、前記粘結剤が、トリアジン誘導体およびフェノール類を含有する樹脂組成物からなり、前記崩壊性向上剤が、リン酸エステル、ハロゲン化合物、有機カルボン酸塩、熱可塑性樹脂、グリコール類、アルカリ金属硝酸塩、アミノ酸、およびアミノ酸塩からなる群から選ばれる1種以上であることを特徴とする。前記粘結剤が、トリアジン誘導体とフェノール類の共縮合樹脂からなることが好ましい。あるいは、前記粘結剤は、トリアジン誘導体とフェノール類の共縮合樹脂および／またはトリアジン誘導体と、フェノール樹脂とを混合してなる樹脂組成物でもよい。前記トリアジン誘導体とフェノール類の共縮合樹脂の一部または全部が、 $[-NH-CH_2-フェノール]$ 結合数、 $[-NH-CH_2-NH-]$ 結合数、および $[フェノール-CH_2-フェノール]$ 結合数の合計に占める $[-NH-CH_2-フェノール]$ 結合数の平均割合が30～80%であり、数平均分子量(Mn)が300～800であるとともに、重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn)が1.30以下であるフェノール・トリアジン誘導体共縮合樹脂であることが好ましい。前記崩壊性向上剤の使用量は、前記粘結剤として用いられる樹脂組成物100重量部に対して1～50重量部添加することが好ましい。本発明の鋳型用材料は、本発明の鋳型用粘結剤組成物と耐火性粒子を含有してなるものである。

【0007】あるいは本発明の鋳型用材料は、耐火性粒子および粘結剤を必須成分として含有してなり、前記粘結剤が、 $[-NH-CH_2-フェノール]$ 結合数、 $[-NH-CH_2-NH-]$ 結合数、および $[フェノール-CH_2-フェノール]$ 結合数の合計に占める $[-NH-CH_2-フェノール]$ 結合数の平均割合が30～80%であり、数平均分子量(Mn)が300～800であるとともに、重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn)が1.30以下であるフェノール・トリアジン誘導体共縮合樹脂からなることを特徴とする。

ール・トリアジン誘導体共縮合樹脂からなることを特徴とする。崩壊性向上剤は含有してなくてもよい。前記粘結剤は、前記フェノール・トリアジン誘導体共縮合樹脂とフェノール樹脂とを混合してなる樹脂組成物であってもよい。あるいは、前記粘結剤は、前記フェノール・トリアジン誘導体共縮合樹脂とトリアジン誘導体とフェノール樹脂とを混合してなる樹脂組成物であってもよい。特に、本発明における $[-NH-CH_2-フェノール]$ 結合数、 $[-NH-CH_2-NH-]$ 結合数、および $[フェノール-CH_2-フェノール]$ 結合数の合計に占める $[-NH-CH_2-フェノール]$ 結合数の平均割合が30～80%であり、数平均分子量(Mn)が300～800であるとともに、重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn)が1.30以下であるフェノール・トリアジン誘導体共縮合樹脂は、シェルモールド用粘結剤として有用である。

【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳しく説明する。本発明において用いられる耐火性粒子は、鋳型を成型可能であり、かつ鋳造作業に耐えうる耐火性を有する無機粒子であればよく、特に限定されない。具体的にはケイ砂が好適に用いられるが、この他にもオリビンサンド、ジルコンサンド、クロマイトサンド、アルミナサンドなどの特殊砂、フェロクロム系スラグ、フェロニッケル系スラグ、転炉スラグなどのスラグ系粒子、ナイガイセラビーズのような多孔質粒子、あるいはこれらを鋳造に使用した後に回収再生した再生粒子等も使用可能である。これらの耐火性粒子は1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

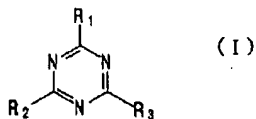
【0009】本発明において、粘結剤としてはトリアジン誘導体およびフェノール類を含有する樹脂組成物が用いられる。特にトリアジン誘導体とフェノール類との共縮合樹脂が好ましい。あるいは、トリアジン誘導体とフェノール類との共縮合樹脂とフェノール樹脂とを混合してなる樹脂組成物、またはトリアジン誘導体とフェノール樹脂とを混合してなる樹脂組成物、またはトリアジン誘導体とフェノール類との共縮合樹脂、トリアジン誘導体、およびフェノール樹脂を混合してなる樹脂組成物も好ましく用いられる。

【0010】本発明において用いられるトリアジン誘導体とフェノール類との共縮合樹脂としては、特に $[-NH-CH_2-フェノール]$ 結合数、 $[-NH-CH_2-NH-]$ 結合数、および $[フェノール-CH_2-フェノール]$ 結合数の合計に占める $[-NH-CH_2-フェノール]$ 結合数の平均割合が30～80%であり、数平均分子量(Mn)が300～800であるとともに、重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn)が1.30以下という物性値を有するフェノール・トリアジン誘導体共縮合樹脂が好ましい。前記結合比は、例えば $^{13}C-NMR$ 測定によって容易に求めるこ

とができる。 ^{13}C -NMR測定による $[-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{フェノール}]$ 結合による吸収帯は41 ppm付近(41.2 ppm)であり、 $[-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{NH}-]$ 結合による吸収帯は45 ppm付近(45.5 ppm)であり、 $[\text{フェノール}-\text{CH}_2-\text{フェノール}]$ 結合による吸収帯は2-2'が31 ppm付近、2-4'が44 ppm付近、4-4'が41 ppm付近であるから、全 CH_2 結合の積分値の合計に占める各 CH_2 結合の積分値の比を求めることにより、結合比を求めることができる。結合比は、トリアジン誘導体-フェノール類の共縮合率を示す尺度であり、結合比が30%未満では、樹脂の耐久性、耐熱性、耐加水分解性などが相対的に低下し、鑄型を造型した際の鑄型特性も相対的に低下する。結合比が80%より大きいものは製造が困難であって現実的ではない。より好ましい結合比は50~80%であり、最適には60~70%である。

【0011】前記トリアジン誘導体は、下式(I)で示される化合物である。

【化1】



【0012】この式において、R1、R2、R3はそれぞれ、アルキル化メチロール基、水素原子、アミノ基、

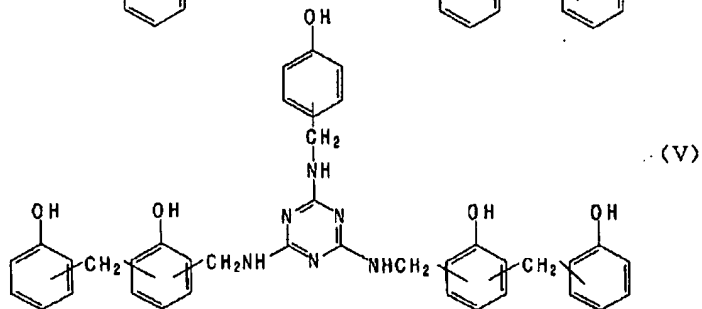
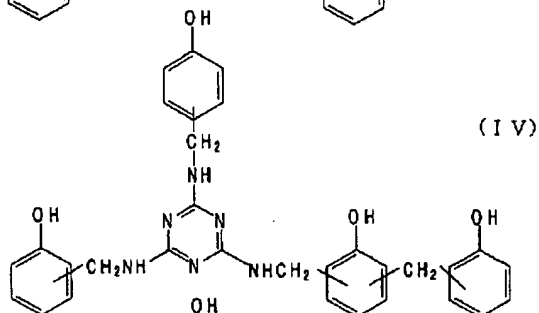
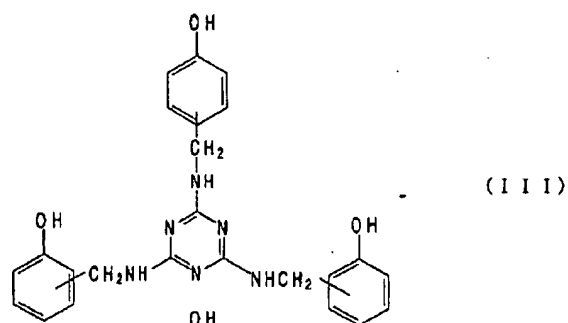
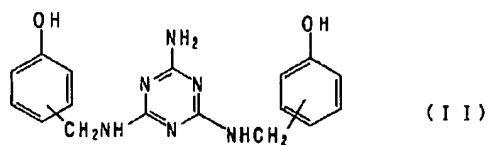
アルキル基、フェニル基、ヒドロキシル基、ヒドロキシルアルキル基、エーテル基、エステル基、酸基、不飽和基、シアノ基、ハロゲン原子のいずれかを表している。前記式(I)において、R1、R2、R3のうち少なくとも2つがアルキル化メチロール基であることが望ましい。このようなトリアジン誘導体として好ましい例としては、ジ- (アルキル化メチロール) メラミン、トリ- (アルキル化メチロール) メラミン、ジ- (アルキル化メチロール) ベンゾグアナミン、ジ- (アルキル化メチロール) アセトグアナミンから選択される1種または2種以上の混合物が挙げられる。

【0013】上記物性値を有するフェノール・トリアジン誘導体共縮合樹脂は、より好ましくは、下式(II)の骨格を有する3核体、下式(III)の骨格を有する4核体、下式(IV)の骨格を有する5核体、および下式

(V)の骨格を有する6核体の混合物から主構成されている。これらの化学式に示される水素原子は、アミノ基、アルキル基、フェニル基、ヒドロキシル基、ヒドロキシルアルキル基、エーテル基、エステル基、酸基、不飽和基、シアノ基、ハロゲン原子などによって置換されている。なお、主構成とは、樹脂全体の80重量%以上が前記3~6核体で構成されていることを意味する。

【0014】

【化2】

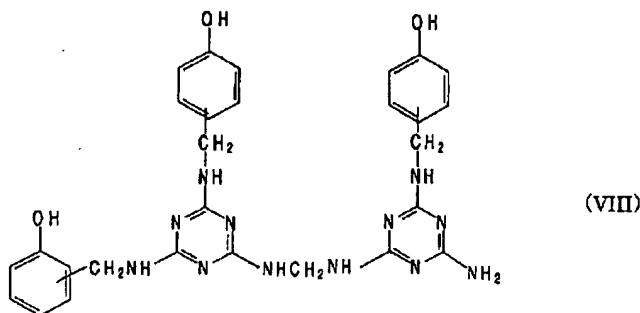
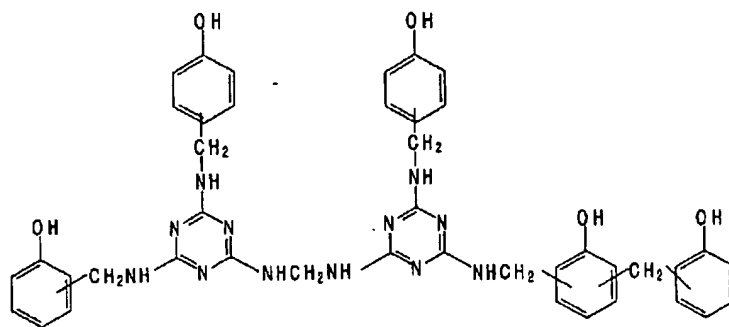
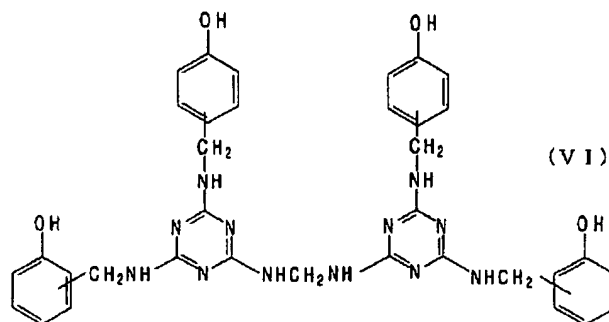


【0015】上記核体の他に、不可避不純物として、下式(VI)、(VII)、および(VIII)の骨格を有する化合物、並びにストレートノボラック(トリアジン誘導体と結合していないノボラック)などが樹脂全体の20重量%以下含まれていてもよい。この中でも特にストレ-

ートノボラックの含有量は5重量%以下であることが望ましい。

【0016】

【化3】



【0017】上記物性値を有するフェノール・トリアジン誘導体共縮合樹脂は、分子量分布が狭く、フェノールとメラミンの結合比が高いうえ、フェノールとメラミンが規則正しくほぼ交互に配列しているから、メラミンの変性率が高い。すなわち窒素含有率が高いので、たとえハロゲン基を有していなくても難燃性および耐熱性が高い。ノボラック型であるから硬化時に有害なガスを発生しない。また鋳造型用の粘結剤として用いたときに機械強度に優れるうえに崩壊性も良好であり、かつ熱膨張率が低い鋳型が得られる。その理由は、上記組成物は分子量分布が狭いために反応性に富んでおり強じんな硬化物を形成する。また炭化促進効果の高いフェノール・メラミン結合が交互に配列しているために崩壊性に優れている。さらに硬化時の架橋密度が比較的小さく、硬化物がフレキシブルであるためにクッション性が大きくなり、砂の膨張を吸収し易いことによるものである。

【0018】上記物性値を有するフェノール・トリアジン誘導体共縮合樹脂は、下記の第1～第3の製造方法に

より得られる。

〔第1の製造方法〕まず、第1工程として、トリアジン誘導体にアルデヒド類を付加反応させてメチロール化トリアジン誘導体を得る。トリアジン誘導体としては、メラミン、アセトグアナミン、ベンゾグアナミン、シアヌル酸、メチルシアヌレート、エチルシアヌレート、アセチルシアヌレート、塩化シアヌルなどが挙げられる。その中でも、上記式(1)におけるR1、R2、R3のうちのいずれか2つ又は3つがアミノ基である、メラミン、アセトグアナミン、ベンゾグアナミンなどが好ましい。また崩壊性を向上させる観点からも、分子中に窒素原子の数が多く、酸素原子の数が少ないメラミン、アセトグアナミン、ベンゾグアナミンなどが好ましい。アルデヒド類は特に限定されないが、工業的にはコストおよび取り扱いの容易さからホルマリン、パラホルムアルデヒドなどが好ましい。トリアジン誘導体に対するアルデヒド類のモル比は特に限定されるものではないが、好ましくは0.5～6.0であり、より好ましくは1.5～

4. 0、最適には2. 0～3. 5である。前記モル比が0. 5未満では未反応のトリアジン誘導体が残留するから好ましくなく、6. 0より大では崩壊性を高める効果が低下するから好ましくない。反応時の系のpHは特に限定されるものではないが、pH5～8であれば特に触媒を必要としないため好ましい。この製造方法は触媒やpH調整剤を必要としない点も利点である。pH5未満ではメラミン同士の縮合が進んでしまい、pH8より大では触媒を使用することが必要となってコストがかかる。より好ましくはpH6～7である。反応温度は50～80℃であることが好ましく、そのときの反応時間は0. 5～2. 0時間程度になる。反応温度が50℃未満では反応が完了せず遊離ホルマリンが残留する問題が生じ、80℃より高いとトリアジン誘導体同士の縮合が起こりやすくなりゲル化するおそれが増すという問題が生じる。反応温度のより好ましい範囲は60～70℃である。

【0019】次に、第2工程として、前記メチロール化トリアジン誘導体にアルコールを置換反応させてアルキル化メチロールトリアジン誘導体を得る。このように、トリアジン誘導体をアルキル化メチロールトリアジン誘導体に転換することにより、後の第3工程における反応性を低くして、フェノール類と優先的に結合させることができ、フェノール類トリアジン誘導体共縮合率を高めることができ、前述したような結合比を有する樹脂が製造できる。前記アルコールとしては、メタノール、エタノール、ブタノールなどの1価アルコール類が好ましく、より好ましくはメタノールである。これらは工業的に安価であり、反応性が高い利点を有するためである。トリアジン誘導体に対するアルコールのモル比は1～20であることが好ましい。前記モル比が1未満ではトリアジン誘導体同士の結合比が高くなり、20より大であると反応に関与しないアルコール量が増し、収率が悪化するという問題を生じる。前記モル比のより好ましい範囲は5～15であり、最適には7～10である。反応系のpHは5～8であることが好ましく、pH5未満ではトリアジン誘導体同士の縮合が進みすぎると問題を生じ、pH8より大であると触媒が必要となる問題を生じる。より好ましいpHは6～7である。反応温度は50～80℃であることが好ましく、この時の反応時間は0. 5～5時間程度になる。反応には還流装置を用いるとよい。反応温度が50℃未満であると反応が完了せず未置換のメチロール基が残留しやすいという問題が生じ、80℃より高いとトリアジン誘導体同士の縮合が生じやすくゲル化するおそれがある。より好ましい反応温度は60～70℃である。

【0020】次に、第3工程として、前記アルキル化メチロールトリアジン誘導体にフェノール類を加えて加熱し、脱アルコール反応および脱水濃縮することにより共縮合させて、フェノール・トリアジン誘導体共縮合樹脂

を製造する。この時、溶媒を添加する必要は特にない。アルキルメチロール化することにより、トリアジン誘導体の反応性を抑制できるからである。フェノール類は特に限定されないが、フェノール、クレゾール、キシレノール、エチルフェノール、ブチルフェノール、ノニルフェノール、オクチルフェノールなどのアルキルフェノール類、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、レゾルシン、カテコールなどの多価フェノール類、フェニルフェノール、アミノフェノールなどが挙げられる。また、これらのフェノール類は、1種類のみ限定されるものではなく、2種類以上の併用も可能である。ただし、上記の中でも特に好ましいものはフェノール、クレゾール、キシレノールなどであり、その理由は製品の軟化点が好適になり、工業的に使いやすいことにある。トリアジン誘導体に対するフェノール類のモル比は1～20であることが好ましい。前記モル比が1未満ではトリアジン誘導体同士の結合比が高くなる問題を生じ、20より大であると反応に関与しないフェノールが多くなり、収率が悪化するという問題を生じる。前記モル比のより好ましい範囲は5～15であり、最適には7～10である。脱アルコール反応および脱水濃縮する際の最高加熱温度は120℃以上であることが好ましく、より好ましくは160～200℃である。最高加熱温度が120℃未満であると、反応が十分に進行しない問題が生じる。共縮合が完了したら樹脂を取り出せばよい。得られる樹脂の粘度は通常、200℃において100～1000cP程度である。

【0021】〔第2の製造方法〕前記第1の製造方法では、第1工程、第2工程、第3工程を分けて行っていたが、原料を一括して仕込んだ場合にも、前記第1工程、第2工程、第3工程と同じ順序で化学反応を進行させることができる。すなわち、前記トリアジン誘導体、前記アルデヒド類、前記フェノール類、および前記アルコールを一括して混合することにより、メチロール化トリアジン誘導体を反応性の違いによって選択的に生成させ、次にこのメチロール化トリアジン誘導体に前記アルコールを置換反応させてアルキル化メチロールトリアジン誘導体を生成させ、さらに、アルキル化メチロールトリアジン誘導体が生成後に加熱することにより、アルキル化メチロールトリアジン誘導体とフェノール類とを共縮合させてフェノール・トリアジン誘導体共縮合樹脂を製造することができる。このような方法によれば、原料を一括して仕込むことができる分、操作を簡略化することができる利点を有する。反応条件等は前記第1の製造方法と同じでよい。

【0022】〔第3の製造方法〕第3の製造方法では、まず第1工程として、フェノール類にアルデヒド類を付加反応させてメチロール化フェノール類を得る。フェノール類とアルデヒド類の種類は、前記第1の製造方法と同じでよい。フェノール類に対するアルデヒド類のモル

比は特に限定されるものではないが、好ましくは0.5～6.0であり、より好ましくは1.5～4.0、最適には2.0～3.5である。前記モル比が0.5未満では未反応のフェノールが残留するため好ましくなく、6.0より大では遊離ホルマリンが残留し、後でトリアジン誘導体を添加した際にトリアジン誘導体同士が縮合し易くなるから好ましくない。反応時の系のpHは特に限定されるものではないが、pH5～8であれば特に触媒を必要としないため好ましい。この製造方法は触媒やpH調整剤を必要としない点も利点である。pH5未満ではフェノールの縮合が進みすぎ、pH8より大では触媒が必要となるから好ましくない。より好ましくはpH6～7である。反応温度は50～100℃であることが好ましく、そのときの反応時間は0.5～4時間程度になる。反応温度が50℃未満では反応が完全に終わらず遊離ホルマリンが残留する問題が生じ、100℃より高いとゲル化のおそれがあるという問題が生じる。反応温度のより好ましい範囲は70～80℃である。

【0023】次に、第2工程として、前記メチロール化フェノール類にアルコールを置換反応させてアルキル化メチロールフェノール類を得る。前記アルコールは前記第1の製造方法で使用するものと同様でよい。フェノール類に対するアルコールのモル比は1～20であることが好ましい。前記モル比が1未満ではフェノール同士の結合比が高くなるという問題を生じ、20より大であると反応に関与しないアルコールが多くなり収率が悪化するという問題を生じる。前記モル比のより好ましい範囲は5～15であり、最適には7～10である。反応系のpHは10～14であることが好ましく、pH10未満では置換反応が進みにくくなる。より好ましいpHは12～13である。pHを上記範囲に調整するには、アルカリ金属水酸化物、アルカリ土類金属水酸化物、1,8-ジアザビシクロ-7-ウンデセン(DBU)などを反応系に添加すればよい。反応温度は50～100℃であることが好ましく、この時の反応時間は0.5～4時間程度になる。反応には還流装置を用いるとよい。反応温度が50℃未満であると反応が完全に終わらず未置換のメチロール基が残留しやすい問題が生じ、100℃より高いとゲル化のおそれが生じる。より好ましい反応温度は70～80℃である。

【0024】次に、第3工程として、前記アルキル化メチロールフェノール類にトリアジン誘導体を加えて加熱し、脱アルコール反応および脱水濃縮することにより共縮合させて、フェノール・トリアジン誘導体共縮合樹脂を製造する。この時、遊離ホルマリンが存在しないので、トリアジン誘導体同士は反応しない。トリアジン誘導体は、前記第1製造方法でを使用したものと同様でよい。トリアジン誘導体に対するフェノール類のモル比は1～20であることが好ましい。前記モル比が1未満ではトリアジン誘導体同士の結合比が高くなるという問題

を生じ、20より大であると反応に関与しないフェノール量が増して収率が悪化するという問題を生じる。前記モル比のより好ましい範囲は5～15であり、最適には7～10である。脱アルコール反応および脱水濃縮する際の最高加熱温度は120℃以上であることが好ましく、より好ましくは160～200℃である。最高加熱温度が120℃未満であると、反応が十分に進行しない問題が生じる。共縮合が完了したら、樹脂を冷却して取り出せばよい。得られる樹脂の物性は第1の製造方法とほぼ同じである。

【0025】以上説明した第1～第3の製造方法の中でも、分子量分布を狭めてトリアジン誘導体-フェノール類の共縮合率を高める観点からは、第1の製造方法が最も好ましい。第1の製造方法において分子量分布を狭めて共縮合率が高められる理由は、トリアジン誘導体をアルキル化メチロールトリアジン誘導体に置換することにより、フェノール類と優先的に結合するように反応性を制御しやすいことにある。

【0026】また、本発明において粘結剤として用いられるトリアジン誘導体とフェノール類との共縮合樹脂は、前記の物性値を有するものに制限されず、従来周知の製造方法により得られるトリアジン誘導体とフェノール類との共縮合樹脂も使用可能である。例えば、特開平8-183827号公報に開示されているように、フェノール(P)とメラミン(M)とのモル比(P/M)が4.0～19.0の範囲で、かつフェノール(P)及びメラミン(M)とホルムアルデヒド(F)とのモル比{F/(P+M)}が40.45～0.75の範囲となるように、フェノール、メラミン、およびホルムアルデヒドを混合し、酸性触媒を加えてpH4.0以下とした状態で反応させてフェノール・メラミン共縮合樹脂を製造する方法、または特開昭55-108415号公報に開示されているように、メラミン、フェノール、およびホルムアルデヒドの混合液に、pH8になるように水酸化カルシウムを添加し、97℃において還流反応させた後、さらにノボラック型フェノール樹脂とポリエチレングリコールを加えて、減圧脱水することによりフェノール・メラミン樹脂を製造する方法、または特開平3-243613号公報に記載されているように、フェノールとホルマリンと水酸化カルシウムとを50℃で反応させた後、硫酸を加えてpH3.5にし、この反応液にメラミンを加えて85℃で60分反応させたうえ、水酸化ナトリウムを加えて冷却することによりフェノール・メラミン樹脂を製造する方法、または特開平9-124896号公報に記載されているように、フェノール、メラミン、ホルマリン、トリエチルアミン等を混合して100℃まで熱した後、180℃まで2時間かけて昇温することにより脱水し、さらに減圧下で未反応のフェノールを除去することにより、フェノール・メラミン樹脂を得る方法などによって得られるトリアジン誘導体とフェノール

ル類との共縮合樹脂を用いてもよい。

【0027】本発明において、トリアジン誘導体とフェノール類との共縮合樹脂および／またはトリアジン誘導体と混合して用いられるフェノール樹脂は、フェノール類とホルムアルデヒドを周知の手法により縮合反応させて得られるもので、フェノール類としては、フェノール、クレゾール、キシレノール、エチルフェノール、ブチルフェノール、ノニルフェノール、オクチルフェノールなどのアルキルフェノール類、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、レゾルシン、カテコールなどの多価フェノール類、フェニルフェノール、アミノフェノールなどが挙げられる。特にフェノール、クレゾールは、上記フェノール類の中でも比較的安価であるので好ましい。本発明において、フェノール樹脂、またはトリアジン誘導体とフェノール類との共縮合樹脂およびフェノール樹脂と混合して用いられるトリアジン誘導体としては、メラミン、アセトグアナミン、ベンゾグアナミン、シアヌル酸、メチルシアヌレート、エチルシアヌレート、アセチルシアヌレート、塩化シアヌルなどが挙げられる。特に、上記トリアジン誘導体の中でもメラミン、ベンゾグアナミンは、広く汎用されており比較的経済的かつ入手が容易であるので好ましい。

【0028】本発明において、粘結剤として、トリアジン誘導体とフェノール類との共縮合樹脂とフェノール樹脂とを混合してなる樹脂組成物を用いる場合、トリアジン誘導体とフェノール類との共縮合樹脂(C)とフェノール樹脂(P)との配合比は、重量比でC:P=99:1~1:99、好ましくは70:30~10:90とされる。トリアジン誘導体とフェノール類との共縮合樹脂の配合量が多すぎると樹脂組成物の軟化点が高くなり、少なすぎると崩壊性が悪くなり、さらに熱膨張率が高くなる。また、粘結剤としてトリアジン誘導体とフェノール樹脂とを混合してなる樹脂組成物を用いる場合、トリアジン誘導体(T)とフェノール樹脂(P)との配合比は、重量比でT:P=99:1~1:99、好ましくは70:30~10:90とされる。トリアジン誘導体の配合量が多すぎると樹脂組成物の軟化点が高くなって作業性が悪くなり、少なすぎると崩壊性が悪くなり、さらに熱膨張率が高くなる。また、粘結剤としてトリアジン誘導体とフェノール類との共縮合樹脂、トリアジン誘導体、およびフェノール樹脂を混合してなる樹脂組成物を用いる場合、トリアジン誘導体とフェノール類との共縮合樹脂(C)とトリアジン誘導体(T)とフェノール樹脂(P)との配合比は、粘結剤100重量部のうち、Cが1~98重量部、Tが1~98重量部、Pが1~98重量部、好ましくはCが5~90重量部、Tが5~90重量部、Pが5~90重量部の範囲内とされる。

【0029】本発明において用いられる崩壊性向上剤は、リン酸エステル、ハロゲン化合物、有機カルボン酸塩、熱可塑性樹脂、グリコール類、アルカリ金属硝酸

塩、アミノ酸、およびアミノ酸塩からなる群から選ばれる1種または2種以上である。リン酸エステルの具体例としては、トリメチルホスヘート、トリエチルホスヘート、トリブチルホスヘート、トリオクチルホスヘート、トリスクロプロピルホスヘート、トリフェニルホスヘート、トリクレジルホスヘート、トリキシレニルホスヘート、クレジルジフェニルホスヘート、オクチルジフェニルホスヘート、キシレニルジフェニルホスヘート、トリラウリルホスヘート、トリセチルホスヘート、トリステアリルホスヘート、トリオレイルホスヘート、トリスクロロエチルホスヘート等の正リン酸エステル；トリメチルホスファイト、トリブチルホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリスクロロエチルホスファイト等の亜リン酸トリエステル；ジメチルフォスファイト、ジエチルフォスファイト、ジブチルフォスファイト等の亜リン酸ジエステル；ブチルホスホネート、ジ(2-エチルヘキシル)2-エチルヘキシルホスホネート等のホスホン酸エステル等が挙げられる。

【0030】ハロゲン化合物の具体例としては、塩化コバルト、塩化鉄、塩化アルミニウム、塩素化パラフィン類、臭素化パラフィン類、塩素化ポリエチレン、臭素化ポリエチレン、臭素化ポリフェニル、塩素化ポリフェニル、テトラプロモエタン、テトラプロモブタン、ジプロモエタン、1,2-ジプロモ-3-クロロプロパン、1,2,3-トリプロモプロパン、テトラプロモベンゼン、塩素化ジフェニル、テトラプロモビスフェノールA、テトラプロモ無水フタル酸、ヘキサプロモベンゼン、ヘキサプロモシクロデカン、ペンタプロモシクロシクロヘキサン、エチル化テトラプロモビスフェノールA、ジプロモネオペンチルグリコールポリエステル、トリスジクロプロピルホスフェート等が挙げられる。有機カルボン酸塩の具体例としては、ギ酸ナトリウム、ギ酸カリウム等のギ酸塩；酢酸亜鉛、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム等の酢酸塩；シュウ酸ナトリウム、シュウ酸カリウム、シュウ酸クロライド等のシュウ酸塩のほか、各種の酪酸塩、安息香酸塩、クエン酸塩、コハク酸塩、アクリル酸塩等が挙げられる。熱可塑性樹脂の具体例としては、ナイロン、ポリエステル、ポリエチレングリコール、ポリエチレン、ポリスチレン等が挙げられる。

【0031】グリコール類の具体例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール等が挙げられる。アルカリ金属硝酸塩の具体例としては、硝酸カリウム、硝酸ナトリウム、硝酸リチウム等が挙げられる。アミノ酸の具体例としては、アスパラギン、アスパラギン酸、アラニン、アルギニン、イソロイシン、グリシン、グルタミン、グルタミン酸、シスチン、システイン、セリン、チロシン、チロシン、トリプトファン、トレオニン、バリン、ヒスチジン、4-ヒドロキシプロリン、δ-ヒド

ロキシリジン、フェニルアラニン、プロリン、メチオニン、リジン、ロイシン等が挙げられる。アミノ酸塩の具体例としては、アミノ酸のアルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩として、アスパラギン酸カリウム、アスパラギン酸ナトリウム、グルタミン酸ナトリウム、グルタミン酸カリウム等；塩酸塩や硫酸塩として、システイン塩酸塩や塩酸アルギニン、塩酸グルタミン酸、塩酸リジン等；アルキルエステルとして核アミノ酸のエチルエステルやメチルエステル等；およびそのアルキルエステルの塩酸塩等が挙げられる。さらに、グルタミン酸アルギニンやグルタミン酸リジン、グリシルグリシン等がある。

【0032】本発明の鑄型用粘結剤組成物は、前記粘結剤にこれらの崩壊性向上剤を添加、混合して得られる。崩壊性向上剤の添加量は、少なすぎると崩壊性向上剤を添加したことによる崩壊性の改善効果が不十分であり、多すぎると鑄型の機械強度の低下が著しくなる。したがって、崩壊性向上剤は、粘結剤として用いられる樹脂組成物 100 重量部に対して 1～50 重量部の範囲内、好ましくは 3～20 重量部程度添加される。また本発明において、使用する粘結剤の一部または全部が上記の物性値を有するフェノール・トリアジン誘導体共縮合樹脂が含まれている場合は、上記崩壊性向上剤を添加しなくても良好な易崩壊性を達成することが可能であるので、崩壊性向上剤を使用しなくてもよい。崩壊性向上剤を使用しないと、鑄型の機械強度の低下が抑えられるので鑄型の機械強度が向上する。さらに、鑄型用粘結剤組成物または粘結剤には、必要に応じて各種の添加剤、例えばシランカップリング剤、固結防止剤、離型剤、消臭剤などを配合してもよい。

【0033】本発明の鑄型用材料は、好ましくは、耐火性粒子の表面に鑄型用粘結剤組成物または粘結剤を被覆した形態とされる。鑄型用粘結剤組成物または粘結剤の被覆は、従来周知の各種手法を用いて行うことができる。例えば、ドライホットコート法、セミホットコート法、コールドコート法、粉末溶剤法などの方法を用いることができるが、中でも、生産性に優れるとの理由からドライホットコート法が好ましい。また鑄型材料製造時には、任意成分として、滑剤等を必要に応じて添加してもよい。また、加熱した耐火性粒子（骨材）100 重量部に対して樹脂組成物を 0.2～10 重量部および該樹脂組成物に対してヘキサメチレンテトラミンを 0.1～30 重量部添加することは周知のとおりである。

【0034】本発明によれば、骨材である耐火性粒子どうしを結合させるための粘結剤としてトリアジン誘導体とフェノール類の共縮合樹脂、あるいはトリアジン誘導体とフェノール類の共縮合樹脂および／またはトリアジン誘導体と、フェノール樹脂とを混合してなる樹脂組成物を用い、さらに崩壊性向上剤を添加してなる鑄型用粘結剤組成物を用いて鑄型を造形することにより、機械強

度および易崩壊性に優れ、かつ熱膨張が小さく寸法安定性が良好な鑄型が得られる。このようにして得られた鑄型は、アルミニウム鑄物など鑄込み温度が比較的低い場合でも易崩壊性が良好であり、また熱膨張率が小さいので製品の寸法精度に優れるとともに、鑄造時に鑄型にひび割れが生じるのも防止される。また、特に $[-NH-CH_2-フェノール]$ 結合数、 $[-NH-CH_2-NH-]$ 結合数、および $[フェノール-CH_2-フェノール]$ 結合数の合計に占める $[-NH-CH_2-フェノール]$ 結合数の平均割合が 30～80% であり、数平均分子量 (Mn) が 300～800 であるとともに、重量平均分子量 (Mw) と数平均分子量 (Mn) との比 (Mw/Mn) が 1.30 以下という物性値を有するフェノール・トリアジン誘導体共縮合樹脂を、耐火性粒子どうしを結合させるための粘結剤として用いれば、鑄型における高機械強度、低熱膨張性を達成することができる。え、崩壊性向上剤を添加しなくても良好な易崩壊性を達成することができる。また崩壊性向上剤を添加すれば、易崩壊性はさらに向上する。さらに、上記物性値を有するフェノール・トリアジン誘導体共縮合樹脂を、フェノール樹脂、またはフェノール樹脂およびトリアジン誘導体、あるいは物性値が上記の範囲外であるフェノール・トリアジン誘導体共縮合樹脂と混合して用いてもよく、そのようにすれば、良好な機械強度、低熱膨張性および易崩壊性を達成できるとともに、上記物性値を有するフェノール・トリアジン誘導体共縮合樹脂を単独で用いた場合に比べて、コストを低減できるという利点が得られる。本発明の鑄型用材料は、特にシェルモールド用材料として好適であり、上記物性値を有するフェノール・トリアジン誘導体共縮合樹脂は、シェルモールド用粘結剤として有用である。

【0035】

【実施例】以下、具体的な実施例を示して本発明の効果を明らかにする。

（粘結剤の製造実施例）表 1 に示す配合で、鑄型用粘結剤組成物または粘結剤を製造した。実施例 1～7 および比較例 1 では崩壊性向上剤を添加して粘結剤組成物とした。また実施例 1～7 および比較例 1～3 では表面改質剤としてシランカップリング剤を添加した。なお、表 1 において数字は配合量を示しており単位は重量部である。

【0036】（実施例 1）フェノール樹脂とトリアジン誘導体との混合樹脂組成物を用いた粘結剤組成物
まず、攪拌機、環流冷却管および温度計を備えた四つ口フラスコに、フェノール 940.0 重量部、濃度 37 重量%のホルマリン 567.6 重量部、および反応触媒としてシュウ酸 9.4 重量部を精秤して入れ、攪拌しながら環流温度（約 100℃）に達するまで徐々に昇温した。環流温度に達してから 2 時間環流反応させ、蒸留反応後、さらに真空中で脱水反応を行ってフェノール樹脂

P1を得た。次に、100重量部のフェノール樹脂P1に対して、メラミン20重量部、シランカップリング剤として γ -アミノプロピルアルコキシシラン1重量部、崩壊性向上剤としてグルタミン酸ナトリウム3重量部を添加し混合して、粘結剤を得た。

【0037】（実施例2）周知の製造方法によるフェノール・トリアジン誘導体共縮合樹脂を用いた粘結剤組成物

実施例1と同様の装置に、フェノール940.0重量部、メラミン20重量部、濃度37重量%のホルマリン567.6重量部、およびシュウ酸9.4重量部を精秤して入れ、攪拌しながら環流温度（約100℃）に達するまで徐々に昇温した。環流しながら2時間反応させ、蒸留反応後、さらに真空下で脱水反応を行ってフェノール・トリアジン誘導体共縮合樹脂C1を得た。次に、100重量部のフェノール・トリアジン誘導体共縮合樹脂C1に対して、シランカップリング剤として γ -アミノプロピルアルコキシシラン1重量部、崩壊性向上剤としてグルタミン酸ナトリウム3重量部を添加し混合して、粘結剤を得た。本実施例で得られたフェノール・トリアジン誘導体共縮合樹脂C1について、 ^{13}C -NMR測定によって $[-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{フェノール}]$ 結合、 $[-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{NH}-]$ 結合、および $[\text{フェノール}-\text{CH}_2-\text{フェノール}]$ 結合の存在密度を測定し、それぞれの結合比を計算した。測定には、日本電子株式会社製「JNM-LA400型核磁気共鳴装置」を使用した。その結果、各結合数の合計に占める $[-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{フェノール}]$ 結合数の割合は3%であった。また、重量平均分子量(Mw)、および数平均分子量(Mn)を、東ソー株式会社製高速GPC装置「HLC-8020」を使用した。その結果、数平均分子量(Mn)は670であり、重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn)は2.27であった。

【0038】（実施例3）第1の製造方法によるフェノール・トリアジン誘導体共縮合樹脂を用いた粘結剤組成物

実施例1と同様の装置を用いて、メラミン126重量部に、濃度37重量%のホルマリン81重量部を加え、80℃まで昇温した。80℃で1時間反応させた後、メタノール320重量部を加え、2時間環流反応させた。この反応液にフェノール846重量部を加えて常圧下において脱メタノール反応および脱水をしながら180℃まで昇温し、減圧下にて未反応のフェノールを除去してフェノール・トリアジン誘導体共縮合樹脂C2を得た。次に、100重量部のフェノール・トリアジン誘導体共縮合樹脂C2に対して、シランカップリング剤として γ -アミノプロピルアルコキシシラン1重量部、崩壊性向上剤としてグルタミン酸ナトリウム3重量部を添加し混合して、粘結剤を得た。本実施例で得られたフェノール・トリアジン誘導体共縮合樹脂C2について、上記実施例

2と同様にして $[-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{フェノール}]$ 結合、 $[-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{NH}-]$ 結合、および $[\text{フェノール}-\text{CH}_2-\text{フェノール}]$ 結合の存在密度と、重量平均分子量(Mw)および数平均分子量(Mn)を測定した。その結果、各結合数の合計に占める $[-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{フェノール}]$ 結合数の割合は70%であった。また、数平均分子量(Mn)は470であり、重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn)は1.10であった。

【0039】（実施例4）フェノール・トリアジン誘導体共縮合樹脂とフェノール樹脂との混合樹脂組成物を用いた粘結剤組成物

実施例1で得られたフェノール樹脂P1の50重量部に、実施例3で得られたフェノール・トリアジン誘導体共縮合樹脂C2の50重量部を加え、シランカップリング剤として γ -アミノプロピルアルコキシシラン1重量部、崩壊性向上剤としてグルタミン酸ナトリウム3重量部を添加し混合して、粘結剤を得た。

（実施例5）トリアジン誘導体とフェノール樹脂との混合樹脂組成物からなる粘結剤

実施例1で得られたフェノール樹脂P1の100重量部に、ベンゾグアナミン10重量部を、シランカップリング剤として γ -アミノプロピルアルコキシシラン1重量部、崩壊性向上剤としてグルタミン酸ナトリウム3重量部を添加し混合して、粘結剤を得た。

【0040】（実施例6）前記実施例4において、崩壊性向上剤をリン酸トリフェニル10重量部に変更した他は同様にして、粘結剤組成物を得た。

（実施例7）前記実施例3において、崩壊性向上剤をテトラプロモビスフェノールA10重量部に変更した他は同様にして、粘結剤組成物を得た。

【0041】（実施例8）前記実施例4において、崩壊性向上剤およびシランカップリング剤を添加しない他は同様にして、粘結剤を得た。すなわち、実施例1で得られたフェノール樹脂P1の50重量部に、実施例3で得られたフェノール・トリアジン誘導体共縮合樹脂C2の50重量部を加え、混合して粘結剤を得た。

【0042】

（比較例1）フェノール樹脂からなる粘結剤組成物

実施例1と同様にしてフェノール樹脂P1を得た。次に、100重量部のフェノール樹脂P1に対して、シランカップリング剤として γ -アミノプロピルアルコキシシラン1重量部、崩壊性向上剤としてテトラプロモビスフェノールA10重量部を添加し混合して、粘結剤組成物を得た。

（比較例2）上記比較例1において、崩壊性向上剤を添加しない他は同様にして、粘結剤を得た。すなわち、実施例1と同様にしてフェノール樹脂P1を得た。次に、100重量部のフェノール樹脂P1に対して、シランカップリング剤として γ -アミノプロピルアルコキシシラ

ン1重量部を添加し混合して、粘結剤を得た。

【0043】（比較例3）ビスフェノールA変性フェノール樹脂からなる粘結剤

実施例1と同様の装置に、フェノール752.0重量部、ビスフェノールA456.0、濃度37重量%のホルマリン567.6重量部、および反応触媒としてシュウ酸9.4重量部を精秤して入れ、攪拌しながら環流温度（約100℃）に達するまで徐々に昇温した。環流温度に達してから2時間環流反応させ、蒸留反応後、さらに真空下で脱水反応を行って変性フェノール樹脂P2を得た。次に、100重量部の変性フェノール樹脂P2に対して、シランカップリング剤としてγ-アミノプロピルアルコキシシラン1重量部を添加し混合して、粘結剤を得た。

【0044】（鑄型用材料（レジンコーテッドサンド）の製造例）上記各実施例および比較例で得られたそれぞれの粘結剤組成物または粘結剤を用いて、シェルモールド用のレジンコーテッドサンドを製造した。まず、遠州鉄工社製ホットコート用スピードミキサーを用い、予め150℃に加熱したフラタリーサンド100重量部に對し、粘結剤組成物または粘結剤1.5重量部を添加した。1分間混練した後、濃度15重量%のヘキサメチレンテトラミン水溶液20重量部を添加して、さらに混練

数式（1）： 強度残存率（%）＝（残留強度／初期強度）×100

【0046】（熱膨張率の評価）上記で得た各レジンコーテッドサンドを用いて直径20mm×高さ50mmの円柱形のテストピースを作製し、700℃×3分後、または1000℃×3分後の熱膨張率を測定した。結果を

した。混練している砂が湿体状態から乾燥状態に変化したところで、滑剤としてステアリン酸カルシウムを、フラタリーサンド100重量部に対して0.1重量部添加し、混合後排砂し、室温まで冷却してシェルモールド鑄型用レジンコーテッドサンドを得た。

【0045】（テストピースの作製）鑄型の崩壊性を評価するために、上記で得た各レジンコーテッドサンドをそれぞれ用いてテストピースを作製した。すなわち、10mm×10mm×60mmの加熱金型を用い、250℃で60秒焼成の条件で造形し、室温まで冷却したものをテストピースとした。

（崩壊性の評価）このようにして得られた各テストピースをアルミホイルで包み、500℃および400℃にそれぞれ加熱した電気炉を用い、各々表2に示す所定時間だけ加熱処理を施した。加熱処理後、室温まで冷却したところでアルミホイルを剥がし取り、そのテストピースの曲げ強度を測定した。また予め、加熱処理前の曲げ強度を測定しておき、その値を初期強度とした。加熱処理後の曲げ強度は残留強度とした。さらに、下記数式

（1）により強度残存率を求め、これを崩壊性の指標とした。残留強度および強度残存率の値が小さいほど崩壊性は良好である。測定の結果を下記表2に示す。

下記表2に示す。

【0047】

【表1】

	共縮合樹脂	トリアジン誘導体	フェノール樹脂	崩壊性向上剤	表面改質剤
実施例1		メラミン・20	P1・100	グルタミン酸ナトリウム・3	シランカップリング剤・1
実施例2	C1・100			“	“
実施例3	C2・100			“	“
実施例4	C2・50		P1・50	“	“
実施例5		ヘキサメチレン・10	P1・100	“	“
実施例6	C2・50		P1・50	リン酸トリフェニル・10	“
実施例7	C2・100			テトラブロモビスフェノールA・10	“
実施例8	C2・50		P1・50		
比較例1			P1・100	テトラブロモビスフェノールA・10	シランカップリング剤・1
比較例2			P1・100		シランカップリング剤・1
比較例3			P2・100		シランカップリング剤・1

【0048】

【表2】

	実施例								比較例		
	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3
初期強度(Mpa)	5.2	6.9	8.1	8.6	6.7	8.0	7.9	9.1	4.0	5.1	4.6
残留強度(Mpa)											
500℃ 5分	2.5	2.6	2.8	2.9	2.6	2.7	2.5	2.9	3.4	4.6	4.1
10分	0.2	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.6	0.8	4.1	3.6
15分	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.4	3.5	3.2
400℃ 10分	2.5	2.5	2.7	2.8	2.5	2.5	2.4	3.0	3.5	4.7	4.2
20分	0.4	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.7	1.1	4.4	3.9
30分	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.2	0.6	4.0	3.4
強度残存率(%)											
500℃ 5分	40.3	37.7	34.6	33.7	38.8	33.8	31.6	31.9	85.0	90.2	89.1
10分	3.2	4.3	3.7	3.5	4.5	3.8	3.8	6.6	22.5	80.4	78.3
15分	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.1	10.0	68.6	69.6
400℃ 10分	40.3	36.2	33.3	32.6	37.3	31.3	30.4	33.0	87.5	92.2	91.3
20分	6.5	7.2	6.2	5.8	7.5	6.3	6.3	7.7	27.5	86.3	84.8
30分	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	2.2	15.0	78.4	73.9
熱膨張率(%)											
700℃ 3分	0.70	0.51	0.54	0.58	0.63	0.59	0.59	—	1.16	1.20	0.98
1000℃ 3分	—	—	0.58	—	—	—	—	0.66	1.18	1.22	0.99

【0049】

【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、機械強度および易崩壊性に優れ、かつ熱膨張が小さく寸法安定性が良好な鋳型を造形するのに好適な鋳型用粘結剤組成物または粘結剤が得られる。本発明の鋳型用粘結剤組成物または粘結剤を用いて造型された鋳型は、アルミニウム鋳物など鋳込み温度が比較的低い場合でも易崩壊性が良好である。また熱膨張率が小さいので製品の寸法精度に優れるとともに、鋳造時に鋳型にひび割れが生じるのも防止される。本発明の鋳型用材料は、特にシェル

2-フェノール] 結合数、 $[-NH-CH_2-NH-]$ 結合数、および[フェノール- CH_2 -フェノール] 結合数の合計に占める $[-NH-CH_2-]$ 結合数の平均割合が30~80%であり、数平均分子量(M_n)が300~800であるとともに、重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)との比(M_w/M_n)が1.30以下であるフェノール・トリアジン誘導体共縮合樹脂は、シェルモールド用粘結剤として有効である。したがって本発明によれば、機械強度および易崩壊性に優れ、かつ熱膨張が小さく寸法安定性が良好なシェルモールドが得られる。

フロントページの続き

(72)発明者 高木 清治
群馬県高崎市宿大類町700番地 群栄化学
工業株式会社内

Fターム(参考) 4E092 AA01 AA02 AA03 AA07 AA21
AA23 AA26 AA28 AA33 AA41
AA45 BA06 BA08 BA09 CA03